

Categoría	Crudos o cargas puntuales	¿Se encontró Hg en equipos?	Cargas promedio mensuales	Acciones
ROJA	>100 ppb	SI	>10 ppb	Tomar Acción
AMARILLA	<100 ppb	NO	5 - 10 ppb	Monitorear
VERDE	<100 ppb	NO	<5 ppb	Monitorear

- ¿Qué análisis de impacto se hicieron? Utilizando el flow sheet refinería:
 - Exposición personal en equipos en servicio de LPG y naftas livianas
 - Calidad en cortes específicos
 - LPG <1 ppb Hg. Potencial Amalgama equipos bronce domiciliarios, productos a petroquímicas
 - Cortes limitados por especificación, ej.: JP
 - Análisis de equipos de refinería con aleaciones bronce o aluminio
- Preguntas a contestar:
 - ¿En qué cortes es susceptible aparezca? ¿Está acumulándose el Hg y dónde?
 - ¿Qué plan de monitoreo y análisis seguimos? ¿Cómo tomamos oportuna acción?

Guideline: <5ppb riesgo bajo, 5-10 ppb riesgo medio
- Medidas tomadas: limitación en canasta crudos y monitoreo rutinario.
- Potenciales/Futuras medidas para un refinador: Instalación MRUs (Hg residual unit) en cortes que ameriten

Procesamiento de crudos con mercurio

Por **Fabián G. Lombardi**, Axion Energy S.A.

En este trabajo se hace referencia a la necesidad del estudio y trazabilidad del mercurio para realizar una gestión en base a los crudos que se procesan en una refinería. Se hace especial énfasis en la experiencia con los crudos nacionales.

El mercurio ha llamado la atención del hombre desde tiempos antiguos y lo creían poseedor de propiedades mágicas. Los romanos explotaban minas de cinabrio en forma industrial y de hecho, su símbolo químico Hg, proviene del latín Hydrargirium, parecido a la plata.

El mercurio es un metal extraño en sus propiedades, ya que es el único que en su estado elemental es líquido. Esta propiedad puede explicarse mediante su configuración electrónica y fenómenos cuánticos complejos, que determinan un volumen atómico anormalmente reducido con respecto a sus vecinos en la tabla periódica, y un punto de ebullición también bajo. Si bien su presencia en la vida diaria solía ser bastante común, todos recordamos los típicos termómetros caseros y los barómetros en los laboratorios, no es un elemento común en la naturaleza. Su presencia en la corteza terrestre es de solo 0,08 ppm. La



principal emisión de mercurio al aire son las emisiones por causas naturales, por ejemplo, los volcanes y fenómenos naturales similares.

Existen motivos por los cuales un refinador debe comenzar a monitorear la presencia del mercurio. Todos los metales pesados, casi por definición, terminan provocando envenenamiento de los catalizadores usados en la industria y otros fenómenos indeseables como corrosión y depósitos. Nuestra experiencia muestra que la concentración de mercurio en crudos nacionales ha aumentado en los últimos años y, por lo tanto, su probabilidad de ocurrencia en una refinería. El sur de la Argentina ha sido identificado por la literatura como una cuenca de crudos mercuriales¹ y en particular nuestra experiencia en Refinería Campana así lo demuestra en los últimos ocho años. También el mercurio es objeto de interés desde el punto de vista de la higiene

industrial y el medio ambiente y debe ser tenido en cuenta en la apertura de los equipos en una parada de plantas. En consecuencia, hace algunos años se inició un estudio del mercurio en Refinería Campana.

Desarrollo

En general, los informes determinan que solo una pequeña fracción de los crudos totales del planeta poseen mercurio en concentraciones mayores a 10 ppb. De los crudos analizados de la región del Asia del Pacífico, el 30% poseen más de 15 ppb y el 8%, más de 100 ppb. La segunda región con mayor concentración de crudos con mercurio es la de Sudamérica con el 11% de los crudos evaluados por arriba de 15 ppb.² Existen crudos que se han tomado como casos de estudio, por ejemplo, para hacer balances de masa precisos en refinерías, como el crudo Pattani de Asia (aprox. 1 ppm Hg) que es un componente habitual de la dieta de varias refinерías de esa región. Los crudos de la cuenca fueguina en la Argentina son conocidos por la presencia de Hg en concentraciones que varían desde los 15 ppb hasta 80 ppb. La ocurrencia de crudos con mercurio en estas zonas parece estar relacionada con zonas de contacto entre placas tectónicas y, por ende, de actividad volcánica.

Química del mercurio

La física y la química del mercurio es particular. Debido a su estado líquido su presión de vapor es apreciable para un metal a temperatura ambiente (0,002 mBar a 20 °C), determinando en las temperaturas que se manejan en la industria refinadora que posea facilidad para volatilizar y encontrarse preferentemente en cortes livianos, informándose en las refinерías detecciones en los cortes de LPG y gasolinas. Este metal, al diferencia de los habituales metales que se encuentran en el crudo, como el níquel, el vanadio, el plomo o el arsénico, que solo contaminan catalizadores y se encuentran en cortes pesados habitualmente, provocará al refinador su aparición en diversos cortes del proceso, en varias unidades aguas debajo de la destilación de crudo y en corrientes de agua efluentes.

La forma en que se encuentra es la de mercurio elemental (Hg^0), las formas inorgánicas (las más comunes son $ClHg$, Cl_2Hg y SHg), y las formas orgánicas (metil-, dimetil- y etil- mercurio las más comunes). El Hg elemental no es frecuente, ya que se combina rápidamente con otros elementos, como el azufre dando la molécula más estable de sulfuro de mercurio, que es sólido a temperatura atmosférica y poco soluble en agua y en hidrocarburos. Si bien es muy estable, a temperaturas comunes de los procesos de refinación se descompone y luego puede volver a recombinarse. Este comportamiento junto con la volatilidad del Hg elemental, determina que estas especies se propaguen a diversos cortes en una refinería por sucesivas reacciones y evaporaciones. El Hg orgánico se descompone en el interior de hornos y procesos catalíticos en Hg elemental que migra a fracciones livianas, como LPG y naftas. Su aparición en las refinерías es prácticamente nulo, debido a que es producto de procesos biológicos. Otras formas mercuriales, como mercapturos, sulfatos y cloruros de mercurio son

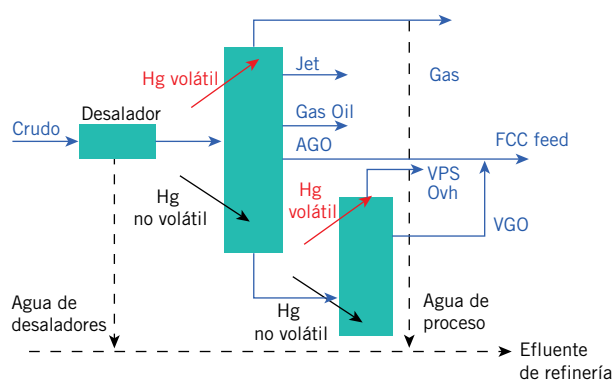


Figura 1. Circuito del Hg en una destilación de crudo.

menos estables que el sulfuro y más sensibles a reacciones de descomposición, con lo cual su presencia en las refinерías es menos probable.

Las formas solubles e insolubles del Hg (disueltas y suspendidas) determinan su distribución en la fase hidrocarbonada y acuosa y se ha informado que posee asociaciones con determinadas formas de hidrocarburo, como los asfaltenos. Eso explicaría apariciones en cortes pesados de refinería. En la figura 1 se describen simplifcadamente los principales caminos de las diversas formas de mercurio en los procesos de destilación de crudo. Por todo lo descripto y algunos comportamientos y reacciones no bien conocidas, las refinерías han informado dificultad en cerrar un balance de masa con el Hg, logrando imprecisiones del orden del 30% como mínimo. Una de las explicaciones de los porcentajes bajos de cierre de los balances de masa se debe a la acumulación que sufre el mercurio en los puntos bajos, en cañerías por un proceso de adsorción o bien a la formación de amalgamas.

La tendencia a formar amalgamas es el principal riesgo del mercurio desde el punto de vista de la confiabilidad de los equipos. Las refinерías de nuestro país deben realizar un estudio detallado de los equipos que contienen cobre, aluminio y sus aleaciones, y la potencialidad de la presencia de mercurio elemental en los cortes de hidrocarburos o aguas residuales con los que están en contacto. Los mecanismos de corrosión son dos: corrosión por amalgama y LME (*Liquid Metal Embrittlement*).

Principales comportamientos del mercurio

En base a sus propiedades, las observaciones en otras refinерías y el estudio realizado en Refinería Campana, esperamos el comportamiento que sigue:

- El mercurio se concentra principalmente en el LPG y la nafta.
- Puede manifestarse en forma repentina en altas concentraciones para luego desaparecer.
- Es evidente que se acumula en cañerías y puntos bajos.
- Ataca fácilmente el aluminio causando fallas metalúrgicas.
- Las especies del mercurio son inestables y, por lo tanto, difíciles de medir y lograr una trazabilidad en el proceso.

Experiencia en la Refinería Campana

Refinería Campana fue advertida a través de actualizaciones de *crude assays* y alertas externas de la potencialidad

de la presencia de mercurio en su canasta de crudos tradicional en 2009. En aquella oportunidad se enviaron muestras de nuestra dieta de crudo e incluso de los crudos por separado, a laboratorios externos en los Estados Unidos detectándose tenores elevados de mercurio en el crudo Escalante.

Existen clasificaciones del riesgo, desde el punto de vista de higiene, seguridad, confiabilidad, medio ambiente y calidad de productos finales, cuando se procesan cargas mercuriales. Esta clasificación está basada en estándares de algunas refinерías que han investigado acerca del Hg en crudos y en trabajos de investigación reconocidos, como el del Dr. S. Mark Wilhelm.³ Si bien pueden existir diferencias en las definiciones, una clasificación adecuada de trabajo es la siguiente:

- Categoría Roja/Riesgo alto: crudos o cargas puntuales⁴ con más de 100 ppb Hg, o en donde se encontró Hg en equipos previamente o cargas promedio mensuales con >10 ppb.
- Categoría Amarilla/Riesgo medio: crudos o cargas puntuales menores a 100 ppb Hg, y no se encontró Hg en equipos previamente y cargas promedios mensuales entre 5 y 10 ppb Hg.
- Categoría verde/Riesgo bajo: crudos o cargas puntuales de <100 ppb Hg, y no se encontró Hg en equipos previamente y cargas promedios mensuales <5 ppb Hg.

Esta clasificación sirve para definir qué hacer en una refinería una vez que tengamos mensurada la concentración de mercurio de ingreso con el crudo. Por debajo de 10 ppb no debe hacerse nada, excepto seguir monitoreando; entre 10 y 100 ppb debe hacerse un Análisis de Riesgo de la corrida y mantener un monitoreo cerrado, y claramente con concentraciones mayores a 100 ppb en promedio del slate deben tomarse acciones para eliminar el Hg presente en las corrientes que lo determine el análisis de riesgo. Estas recomendaciones son sugeridas en base de la experiencia del autor y pueden variar de una refinería a la otra y basarse en consideraciones y análisis de riesgo de cada compañía.

Sobre esta clasificación de riesgo, Campana inició muestreos de sus crudos y de diversas corrientes de refinería basándose en la química de la distribución de mercurio en los distintos cortes. Para el análisis se usó un laboratorio



y una técnica certificada y probada. El laboratorio fue el EMLS de Paulsboro, N. J.⁵ y la técnica, la UOP 938, donde la muestra se descompone térmicamente y el Hg se concentra en una amalgama de oro para luego determinarse mediante CVASS (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy*). En esa tanda de valores, el Hg rondó las 12 ppb confirmando las presunciones.

Las muestras fueron sacadas tomando recaudos especiales, ya que al poseer cierta volatilidad, la posibilidad de errores aumenta en el rango de detección de ppb. La norma ASTM D7482-17, por ejemplo, da un detalle de las precauciones específicas para el caso de líquidos. En general, se detallan los lineamientos adicionales que se deben tener en cuenta para el muestreo con el fin de determinar mercurio:

- Muestras para crudo e hidrocarburos en general: usar contenedores de vidrio borosilicato de alta calidad con tapas plásticas con cierre de teflón o similar. Lavarlos con ácido nítrico al 10% seguido de enjuagues con agua desmineralizada o viales prelavados para análisis de orgánicos volátiles. Hacer correr el líquido por la cañería, llenar el contenedor dejando el mínimo espacio de vapor, no enjuagarlo con el hidrocarburo ni sobrellevarlo. No transferir las muestras a otros contenedores. Analizar dentro de lo posible en las próximas 48 h.
- Muestras de LPG⁶: maletas con recubrimiento de teflón de 150 cm³. Lavarlos con acetona seguido por enjuagues con agua desmineralizada, secar en estufa para remover el Hg residual. Usarlos solo para determinaciones de Hg.
- Muestras acuosas: botellas de 125 ml a 1000 ml. con tapas recubiertas de teflón o similar. Seguir el método USEPA 1631 y USEPA 1669 para muestreo.

En base a los primeros ensayos realizados, se generó un plan en Refinería Campana que adquirió el primer equipo de detección de Hg a bajas concentraciones del país, el mismo modelo con el cual se habían realizado las determinaciones iniciales, y se reanudó el muestreo y la determinación de concentraciones. En la figura 2 se muestran los valores alcanzados en el crudo de entrada a los desaladores a lo largo del tiempo. El gráfico muestra claramente la primera tanda de análisis mencionada y la segunda realizada localmente, donde presumiblemente se eliminó como fuente de error el tiempo de transporte y la manipulación de las muestras. Se evidencia cómo a lo largo del tiempo y con una dieta de crudo con predominancia de Escalante, la concentración de Hg aumentó hasta unos 20-25 ppb. Este proceso de medición de concentración de mercurio resulta clave, ya que en los *crude assay* disponibles en las refinerías (hay varias bases de datos disponibles, algunas propietarias, otras públicas), cerca del 90% de los crudos publicados poseen concentraciones de mercurio por debajo de 10 ppb., con lo cual una determinación analítica certera es la única forma de entender como está posicionada una refinería. El otro aspecto es la tendencia del mercurio al mostrar altas concentraciones por espacios de tiempo aleatorios en ciertos cortes y resulta importante la medición para entender acabadamente este mecanismo dentro de la configuración de la refinería y tomar acciones en consecuencia.

La clasificación de cada refinería además permite establecer una frecuencia de monitoreo adecuada, el linea-

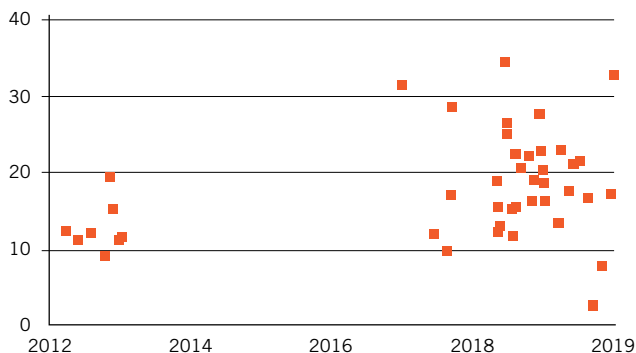


Figura 2. Concentración de Hg (ppb) en alimentación a unidad de destilación de crudo.

miento principal es si el sitio posee categoría Roja/Alto riesgo, el muestreo y la medición debiera ser semanal, mientras que en sitios de riesgo inferior la frecuencia sería mensual.

El proceso de Evaluación de Riesgo de la corrida de crudos que realizó Campana se detalla a continuación y puede tomarse como recomendación para otras refinerías.

Se inició analizando el *flow sheet* de la refinería y la potencial distribución del Hg en las distintas corrientes de refinería. Una vez identificadas, se analizó el impacto desde cuatro puntos de vista:

1. Exposición de personal en la apertura de equipos en donde se procesaban corrientes de LPG y de naftas livianas.
2. Calidad en cortes específicos: las corrientes de LPG no deben poseer mercurio, ya que en determinados usos finales puede amalgamar materiales, como el bronce, como instalaciones domiciliarias.
3. Cortes en donde se lo prohíbe por especificación.
4. Equipos con aleaciones de bronce o aluminio en la refinería o cortes de hidrocarburos que culminen en clientes con procesamientos posteriores en equipos con estas metalurgias.



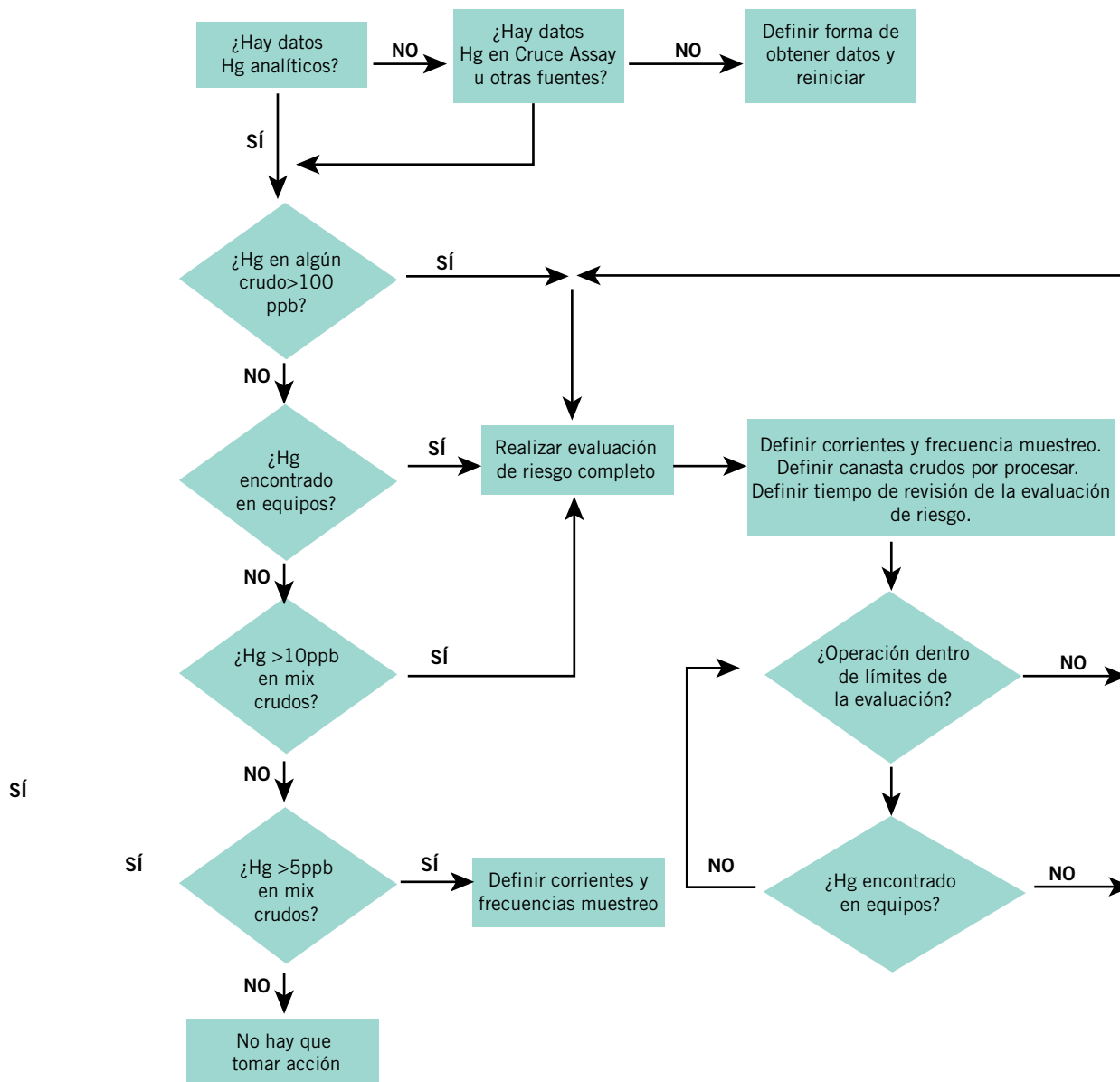


Figura 3. Flujograma de trabajo para gerenciamiento del riesgo.

Como enseñanza del estudio realizado en Campana, resultará de particular interés que el refinador pueda contestar las siguientes preguntas: ¿el mercurio se está acumulando?, ¿dónde? ¿En qué cortes existe la potencialidad de que aparezca? ¿Cómo podemos predecir los efectos descritos y tomar acción? Lamentablemente, no son fáciles de contestar y debe hacerse una investigación exhaustiva que conlleva tiempo y recursos. Si podemos decir que la medición y el seguimiento son fundamentales mediante un proceso racional de análisis de extremo a extremo en la refinería.

En el flujograma de la figura 3 se detalla la guía para el proceso de gerenciamiento del riesgo.

Conclusión

Los crudos nacionales han aumentado su concentración de mercurio a lo largo del tiempo y cada refinería debe evaluar la posibilidad de hacer un estudio propio. El metal posee propiedades de volatilización y recombinación complejas y, por ende, su trazabilidad es difícil en los procesos de una refinería. Como lineamiento general,

tiende a estar en todos los cortes, pero con alta ocurrencia en cortes de LPG y naftas. Es importante que una refinería estudie la aparición de mercurio en sus cortes para prevenir consecuencias en el nivel de la higiene, la confiabilidad de equipos, y la calidad de cortes, basadas en sus propias premisas, mostrándose en este trabajo un acercamiento útil y práctico a modo de referencia para iniciar y sostener un estudio en el tiempo. ■

1. Fuente: "Dealing with mercury in refinery processes", Raymond Hadden and Tinas Moss, Johnson Matthey Catalyst, 2017.
2. Fuente: "Mercury management in petroleum refining", IPIECA, 2014.
3. Trabajo orientado al riesgo desde el punto de vista de Higiene, Seguridad y Medio Ambiente exclusivamente.
4. Pueden referirse también a condensados que se procesan en la unidad de crudo.
5. ExxonMobil Laboratory Services usando un equipo Nippon Instruments Model SP-3D.
6. Gas licuado de petróleo, es decir, propano y/o butano.